

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—118532

⑤Int. Cl.²
C 13 K 7/00
C 12 D 13/02

識別記号

⑥日本分類
32 B 222
32 B 0

庁内整理番号
6977—49
6977—49

④公開 昭和53年(1978)10月17日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑤高純度マルトースの製造方法

⑦発明者 中島武彦

知多市つつじが丘1—14 朝倉
団地13—303

②特 願 昭52—33128

②出 願 昭52(1977)3月24日

同 梨本順二

⑦発明者 小西初郎

知多市南粕谷字新海164—5

東京都練馬区西大泉町2027

⑩出願人 日本資糧工業株式会社

同

宮本敏彦

徳島市南田宮二丁目3番55号

名古屋市緑区鳴海町字中根1—
1

④代理人 弁理士 川口義雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高純度マルトースの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 高濃度の澱粉乳を糊化または液化し、 β -アミラーゼと α -1,6-グルコシダーゼを用いて糖化し、糖化工程中または糖化後、デキストラナーゼで処理することを特徴とする高純度マルトースの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高濃度澱粉から高純度のマルトースを製造する方法に関するものである。

澱粉には、多数のD-グルコースが α -1,4-グルコシド結合を主体とし、これに α -1,6-グルコシド結合を介し分枝連鎖をもつアミロペクチンと、 α -1,4-グルコシド結合からなる長鎖状のアミロースと、2糖類の高分子化合物の混合物である。アミロペクチンを主体とする糯米澱粉、ワキシ-

スターチ等と、アミロペクチンとアミロースの混合物である糯米澱粉、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、タピオカ澱粉及びサゴ椰子澱粉等々があることは衆知のところである。換言すれば、澱粉はアミロペクチンが70—80%を占め、残

5

余がアミロースからなる混合体である。
古くから、米、甘藷の澱粉を原料とし熟煮または糊化した後、粉末発芽(β -アミラーゼと α -アミラーゼ等含有)糖化して米飴、麦芽飴が造られ、或は糖(α -アミラーゼとグルコアミラーゼ等含有)によつても此等が造られていたが、何れの場合もマルトース含量は全固形に対し約50%以下であり、微量の糖酸で液化し β -アミラーゼ等で糖化する方法(特公昭32—3027)もあるが、そのマルトース生成量は約75%である。

10

15

このことは、アミロペクチンの α -1,6-グルコシド結合の分解が、上記酵素では不可能であることを意味し、約25%以上の β -リミットデキス

トリンが残存せざるを得なかつた。

1963年小林、門脇らは、日本農芸化学会誌第27巻599~602頁に於いて、「イソアミラーゼの作用によつて生じた多糖類の末端基定量」中に、澱粉分子の枝分れ部分を分解する酵素を「イソアミラーゼ」と命名し、アミロペクチン型分枝多糖類に作用してアミロース型直鎖多糖類を生ずることを発表し、1961年H. Bender, K. Wallenfelsらは、Biochemische Zeitschrift, 89~90頁に於いて「プルランに関する研究」中で、アエロバクター生産酵素による種々の基質の分解性を示し、可溶性澱粉、天然アミロペクチン等が分解されることを報告し、1966年M. Abdullahらは、Cereal Chemistry, 43巻111~118頁の「カーボヘイドラーゼ作用の機構」に於いて、プルラーゼとR酵素の類似点と差異点を指摘し、アミロペクチンに対しては類似した分解作用を示す等々の作用機構の解明がな

され、その後α-1,6グルコシダーゼの生産開発が盛んに行なわれるようになった。

本発明者らは、^続連結液化装置（特許第634230号）を用いて、澱粉濃度25~33%にて糊化液化し、β-アミラーゼ（上田化学株式会社、ハイマルトシンB）及び、プルラーゼ（天野製薬株式会社、特開昭50-18686、特開昭50-71892、特開昭50-95477、特開昭50-129788）によりマルトース生成を試みた。

従来、高純度マルトース生産には馬鈴薯澱粉が最良視され勝ちであるが、現在の国内澱粉供給（甘藷澱粉）馬鈴薯澱粉の国内産は勿論、コーンスターチ、タピオカ澱粉等の澱粉がむしろ主体になつてゐる現状から、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉及び甘藷澱粉を用い、上記連続液化装置で糊化液化した澱粉濃度25%、28%、30%及び32%Wの各々を温度55℃、pH5.5に調整し、β-アミラーゼ18単位/g-D8、プルラーゼ7単位/g-D8

添加、72時間糖化せしめたが48時間の夫々の澱粉並びにその濃度の平均マルトース生成量は、表1に示す僅かな差異しか認められなかつた。

本分析値（以下同様）は、高速液体クロマトグラフ装置（日本ウォーターズリミテッド）により測定、確認した。

表 1

糖化時間	コーンスターチ			馬鈴薯澱粉			甘藷澱粉		
	G ₁	G ₂	G ₃	G ₁	G ₂	G ₃	G ₁	G ₂	G ₃
24時間	0.0%	85.00%	7.03%	0.0%	84.40%	8.00%	0.0%	85.25%	8.21%
48	0.0	87.46	8.50	0.0	82.20	7.11	0.0	82.44	8.00
72	0.1	87.88	11.02	0.5	82.40	8.50	0.0	82.91	8.26

注) G₁…グルコース、G₂…マルトース、G₃

…トリオース 100 - (G₁ + G₂ + G₃)

…デキストリン*

上表中の48時間による糖組成を要約すれば、グルコース0~0.3%、マルトース87~89%、

トリオース6~10%、その他デキストリン*3~5%であり、更にマルトース生成量を増加せしめるにはトリオース並びにその他デキストリンを加水分解する必要があることを認めた。

本発明者らは、トリオース以上の多糖類を加水分解するため、下記の基質（以下トリオースリンチ物と言う）を調整し、グルコアミラーゼ、β-アミラーゼを除く各種酵素剤で分解性能を検討した。

トリオースリンチ物の調整：甘藷澱粉1,200gに水1,200mlを加えて澱粉乳とし、pH5.0に調整後α-アミラーゼ（長瀬産業株式会社、ネオスピターゼ）4単位/g-D8添加し、別ビーカーの攪水1,000mlを温度90℃に保ち攪拌しながら流込み、流込終了後15時間液化して濃度3.4%W、の液化液（DE24）を得、更に温度55℃、pH5.5に調整し、β-アミラーゼ10単位/g-D8及びプルラーゼ35単位/g-D8

を加え、72時間糖化を行い、常法によりイオン交換精製、濃縮した。この糖組成は、グルコース4.3%、マルトース63.8%、トリオース30.8%、デキストリン1.7%であつた。

例4のオリゴ糖分解酵素剤の分解試験を行った中から、代表的な実験結果を挙げると次の通りである。

トリオースリンテ物濃度30%W、pH5.5、温度55℃に調整し、各酵素剤をDUB法により力価測定し、160単位/φ-DBを加え、24時間反応を行った結果を表2に示す。

表 2

添加酵素	酵素製剤	グルコース	マルトース	トリオース
対 照	(トリオースリンテ物)無添加	4.30%	63.80%	30.20%
α-アミラーゼ	大和化成(株)、クライスターゼ	7.07	62.80	30.10
"	長瀬産薬(株)ネオスピターゼ	7.00	63.20	30.00
"	NOVO社、Ter MAMYL	7.13	62.65	30.15
"	天野製薬(株)、ピオザイム	4.240	57.58	0.0
デキストラナーゼ	天野製薬(株)デキストラナーゼ	13.00	79.70	7.27

この実験から、デキストラナーゼ(α-1, 6-グルカン6-グルカノヒドロラーゼ)が、マルトースを除くオリゴ糖の選択的分解酵素として有効であることが知見された。

5 デキストラナーゼは、糸状菌ではペニシリウム (penicillium)、アスペルギルス (Aspergillus)、バシルス (Bacillus) 及びベルチシリウム (Verticillium) 等のほか、哺乳類動物の内臓、筋肉等に存在し(餅家ヘンドブック、1966年)、

10 代用血漿のデキストランの製造時使用される(日本農芸化学会誌第28巻355頁)ほかは一般に利用されていない。

澱粉糖類生産に於て、各種α-アミラーゼを用いて残存オリゴ糖を加水分解する方法が既に提案されているが、デキストラナーゼによる澱粉糖中のトリオース以上の多糖類の分解利用法については報告されていない。

本発明者らは、デキストラナーゼ(天野製薬株

式会社、デキストラナーゼ)を用いて、①マルトース(試薬1級)、②トリオースリンテ物、③前記48時間糖化した糖化物、(マルトース89.91%、トリオース6.26%、デキストリン3.83%)の3種類を基質として何れも濃度30%W、pH5.5、温度55℃に調整し、①デキストラナーゼ0.067%φ-DB、①デキストラナーゼ0.067%φ-DBとβ-アミラーゼ0.182%φ-DB、②β-アミラーゼ0.182%φ-DBを添加した。24時間反応せしめた結果は表3に示すが、④β-アミラーゼのみの添加区は、何れの基質にも作用を認められなかつたので表3から除外した。

(以下余白)

表 3

基質 添加 酵素剤	マルトース①			トリオースリンテ物②			48時間糖化物③		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
対 照	0.52	97.50	0.0	4.30	63.80	30.20	0.6	89.44	6.00
デキストラナーゼ①	1.00	97.20	0.0	6.50	75.80	17.30	3.27	94.03	2.70
デキストラナーゼ① β-アミラーゼ	0.98	97.35	0.0	6.20	75.80	17.30	4.55	93.75	1.70

注) G1, G2, G3は表1と同様

この様に基質濃度30%Wの高濃度に於けるデキストラナーゼ及びβ-アミラーゼ併用実験結果を見れば、デキストラナーゼがマルトースを殆んど分解することなく、残糖オリゴ糖類をマルトースとグルコースに分解することが明らかになつた。

因みに、高純度マルトース生産を目的とし、トリオース以上の多糖類を分解してマルトース生成量を増加させるためにα-アミラーゼを利用する前記の公知方法は、α-アミラーゼがマルトースを

のものを分解し、グルコース生成を増大する可能性のある為、細心の工程管理が必要であるのみならず、高濃度澱粉の場合は長時間を費やさなければならぬ。これに対し本デキストラナーゼは、取扱いが容易であり且つ目的とする高純度のマルトースが高濃度の澱粉から極めて効率よく得られることが判明した。

こゝに於て発明者らは次の実験を行つた。甘藷澱粉乳を連続液化法により得た糊化、液化液濃度28%Vを60℃附近に冷却し、pH 5.5に調整β-アミラーゼを添加、更に冷却を続けて温度55℃に達してブルナーゼを添加する。β-アミラーゼ添加時より糖化開始とし、48時間後にDE 4480を確認し、温度、pHを再調整後直ちにデキストラナーゼを加え、24時間作用せしめ、以下常法により精製し、水分30%迄濃縮して放置するとマスキット状となり、更に濃縮した高純度マルトースを常温に放置すると結晶塊とな

せしデキストラナーゼ10単位/ℓ-DB添加して24時間作用せしめ、常法によりイオン交換精製等を行つた。水分は18%迄濃縮した。

48時間糖化液とデキストラナーゼ処理後の糖化液との糖組成を分析した結果は表4に示す通りであつた。

表 4

糖 組 成	デキストラナーゼ処理効果	
	48時間糖化液	24時間処理液
グルコース	0.0 %	2.75 %
マルトース	88.80	94.36
トリオース	6.40	2.84
デキストリン	4.80	痕 跡

実施例 2

馬鈴薯澱粉を乾物換算2057ℓを30%W懸濁液とし、実施例1と同一装置、同等条件で温度149℃にて糊化、液化し、29%Wの液化液を

つた。因みに糖組成はグルコース3.27%、マルトース94.03%、トリオース2.70%であつた。

本法は以上の如く高澱粉濃度より高純度マルトースを得るに当り、β-アミラーゼ、ブルナーゼ及びデキストラナーゼを用いることを特徴とする製造方法である。

次に実施例により、本発明方法を詳細に説明する。

実施例 1.

コーンスターチ乾物換算1948ℓを28%W懸濁液とし、連続液化装置(特許634230号)に送入し、150℃で糊化、液化を行い、26%Wの乾物澱粉濃度を得た。60℃に冷却後、ソーダ灰にてpH 5.5に調整、直ちにβ-アミラーゼを18単位/ℓ-DB加え、更に55℃に達した時にブルナーゼ5.25単位/ℓ-DB添加した。β-アミラーゼ添加時を糖化開始とし、48時間糖化を行つた。更に50℃に冷却後pH 6.0に調

得た。これを60℃に冷却、実施例1に準じpH 5.5に調整し、β-アミラーゼ20単位/ℓ-DB添加する。これを55℃迄冷却しブルナーゼ7単位/ℓ-DB添加して、48時間糖化後引き続きデキストラナーゼ10単位/ℓ-DB加えて24時間糖化を行つた。以下常法により精製し、水分17%迄濃縮した48時間酵素反応を行つた糖化液と、デキストラナーゼ処理後の分析値は表5に示す通りである。

(以下 余 白)

表 5

糖 組 成	デキストラナーゼ処理効果	
	48時間糖化液	24時間処理液
グルコース	0.0 %	4.62 %
マルトース	87.20	94.05
トリオース	7.80	1.30
デキストリン	5.00	痕 跡

実施例3

甘藷澱粉を乾物換算2015gを33%W懸濁液とし、実施例1の同一装置、同等条件で温度150℃にて糊化、液化し、濃度30%Wの液化液を得た。直ちに60℃に冷却、pH5.5に調整し、 β -アミラーゼ18単位/g-D8添加、温度55℃でプルラーゼ7単位/g-D8加え、48時間糖化した。これを蒸気圧2kg/cm²の連続液化装置（特許597013号）を用いて、連続的に加熱した後、50℃迄冷却しpH6.0に調

整して、 β -アミラーゼ6単位/g-D8及びデキストラナーゼ10単位/g-D8を24時間反応せしめた。その結果を表6に示す。

表 6

糖 組 成	デキストラナーゼ及び β -アミラーゼ処理効果	
	48時間糖化液	24時間処理液
グルコース	0.20 %	2.27 %
マルトース	89.84	93.35
トリオース	8.82	4.38
デキストリン	1.13	0.0

出願人 日本資糧工業株式会社
代理人 弁護士 川 口 義 雄
代理人 弁護士 今 村 元

手 続 補 正 書（自発）

昭和52年 4 月 22 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示 昭和52年 特許 願第 33128 号

2. 発 明 の名称 高純度マルトースの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 日本資糧工業株式会社

4. 代 理 人 大阪市北区万才町43番地 浪速ビル
(郵便番号530) 電話大阪(06)312-3123・7665・361-8401
(6200) 弁護士 川 口 義 雄
(ほか)

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象 明細書および委任状

8. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁第9行目「含有」糖化して」とあるを、「含有」で糖化して」と補正する。
- (2) 明細書第11頁第9行目「連続液化法」とあるを、「連続液化法」と補正する。
- (3) 委任状を別紙の通り補充する。